

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 7 0 4 6
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 7 0 4 6]

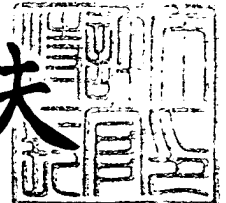
願 人 三 菱 マ テ リ ア ル 株 式 会 社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 1 月 1 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office.

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 0 5

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する有機金属化合物において、

前記化合物中に含まれる塩素の含有量が 2 0 0 p p m 以下、かつ水の含有量が 3 0 p p m 以下であることを特徴とする有機金属化合物。

【請求項 2】 化合物の一般式が次の式 (1) で示される請求項 1 記載の有機金属化合物。

【化 1】



但し、M は金属原子又は半金属原子であって、金属原子が H f、Z r、T a、T i、C e、A l、V、L a、N b 又は N i であり、半金属原子が S i であり、R¹ はメチル基又はエチル基であり、R² はエチル基であり、n は M の価数であり、s は 0 ～ n - 1 の整数である。

【請求項 3】 M がハフニウムであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が 2 0 0 p p m 以下、かつ水の含有量が 3 0 p p m 以下である請求項 1 又は 2 記載の有機金属化合物。

【請求項 4】 M がシリコンであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が 1 p p m 以下、かつ水の含有量が 3 0 p p m 以下である請求項 1 又は 2 記載の有機金属化合物。

【請求項 5】 金属含有化合物とアミノリチウムを用いて有機金属化合物の粗生成物を得る工程(11)と、

前記粗生成物を減圧状態で蒸留させて前記化合物の精製物を得る減圧蒸留工程(12)と

を含む有機金属化合物の合成方法において、

前記減圧蒸留工程(12)の後に、フラッシュクロマトグラフィー法を用いて前記精製物中に含まれる不純物を取除く不純物除去工程(13)を更に含む

ことを特徴とする有機金属化合物の合成方法。

【請求項 6】 不純物除去工程(13)が展開溶媒に充填剤を添加して調製したスラリーを耐圧のカラムに充填して前記カラム内部に充填層を形成する工程と、前記充填層の上部より精製物を注入する工程と、

前記カラム上部よりカラム内部へ所定の流量で加圧ガスを供給することにより前記充填層内に前記精製物を通過させて、前記精製物中に含まれる不純物を前記充填層内に吸着させる工程と

をそれぞれ含む請求項 5 記載の合成方法。

【請求項 7】 精製物中より取除く不純物が塩素及び水である請求項 5 又は 6 記載の合成方法。

【請求項 8】 展開溶媒が *n*-アルカン、ジエチルエーテル及びジクロロメタンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の有機溶媒であって、前記有機溶媒に含まれる水分含有量が 30 ppm 以下である請求項 6 記載の合成方法。

【請求項 9】 カラム充填剤は平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、粒度分布幅 d_{90}/d_{10} が $0.8 \sim 1.2$ の SiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子及び HfO_2 粒子からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上を含む請求項 6 記載の合成方法。

【請求項 10】 耐圧カラムが直径 $10\ \text{cm} \sim 20\ \text{cm}$ 、高さ $30\ \text{cm} \sim 50\ \text{cm}$ のガラス製カラムである請求項 6 記載の合成方法。

【請求項 11】 耐圧ガラスカラムにカラム充填剤を $500\ \text{g} \sim 1000\ \text{g}$ 充填する請求項 9 又は 10 記載の合成方法。

【請求項 12】 加圧ガスが Ar ガスであって、前記加圧ガスのガス圧が $1\ \text{kg} \sim 2\ \text{kg}$ であり、カラム流速が空間速度 (SV 値) で $2 \sim 4\ \text{cm}/\text{min}$ である請求項 5 ないし 11 いずれか 1 項に記載の合成方法。

【請求項 13】 金属含有化合物が塩化ハフニウム、塩化ジルコニウム、塩化タンタル、塩化チタン、塩化セリウム、塩化バナジウム、塩化ランタン、塩化ニオブ、塩化ニッケル又は四塩化シランである請求項 5 記載の合成方法。

【請求項 14】 アミノリチウムが *n*-ブチルリチウムにジメチルアミン又はジエチルアミンを反応させることにより得られる請求項 5 記載の合成方法。

【請求項 15】 金属含有化合物が塩化ハフニウムであるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウム又はテトラキス（ジエチルアミノ）ハフニウムである請求項 5 又は 13 記載の合成方法。

【請求項 16】 金属含有化合物が塩化シランであるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス（ジメチルアミノ）シラン又はテトラキス（ジエチルアミノ）シランである請求項 5 又は 13 記載の合成方法。

【請求項 17】 請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の有機金属化合物又は請求項 5 ないし 16 いずれか 1 項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物を有機溶媒に溶解したことを特徴とする有機金属化合物を含む溶液原料。

【請求項 18】 有機溶媒が *n*-アルカン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロアルカン及び分岐状アルカンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物である請求項 17 記載の溶液原料。

【請求項 19】 請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の有機金属化合物、請求項 5 ないし 16 いずれか 1 項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物、又は請求項 17 又は 18 記載の溶液原料を用いて有機金属化学蒸着法により作製された金属含有薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気化安定性を向上し得る、有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜に関する。更に詳しくは、有機金属化学気相成長法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD法という。）にて Si-O-Hf 薄膜、HfO₂ 薄膜、Si₃N₄ 薄膜等を作製するための原料として好適な有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ウェーハのパッシベーション膜には、SiN 系絶縁膜が広く用いられている。SiN 系絶縁膜を成膜する方法としては、基板上に形成された Al 配線等の低融

点材料層にダメージを与えないように、プラズマCVD法により低温での成膜が行われている。ここでの原料ガスとしては、シラン／アンモニア混合ガス、シラン／窒素混合ガス等が用いられている。

しかしプラズマCVD法により形成されるSiN系絶縁膜の段差被覆性は、半導体装置の微細化や多層配線化に伴う基板の表面段差の増大に対応できず、ボイドが形成されたり、クラックが発生し易くなっていた。

【0003】

そこで段差被覆性に優れたSiN系絶縁膜を成膜する方法として、原料ガスに有機Si化合物を用いてCVD法を行うことが検討及び開発が行われている。[(CH₃)₂N]₄Si等のSi原子とN原子との結合(Si-N結合)を有する化合物を原料ガスとして成膜を行うと、Si-N結合の存在により効率のよいSiN系絶縁膜の成膜が可能となる。また成膜時に有機Si化合物から炭化水素基が切断されることでSi-N結合を存続した中間生成物が高分子化されやすく、流動性が高くなるために、段差被覆性に優れたSiN系絶縁膜が成膜できると考えられている。しかし、炭化水素基の残留によって絶縁耐性が劣化したり、耐水性や耐腐蝕性が劣化することが懸念されていた。

【0004】

このような上記問題点を解決する方策として、Si原子とN原子との結合を有する有機Si化合物を用い、CVD法により基板上に絶縁膜を成膜する成膜工程と、分子内に少なくとも窒素原子を含む後処理ガスの雰囲気下にて、絶縁膜のプラズマ処理を行う後処理工程とを有する絶縁膜の形成方法が開示されている(例えば、特許文献1参照)。この絶縁膜の形成方法により得られたSiN系絶縁膜やSiON系絶縁膜は、優れた段差被覆性を確保しつつ炭化水素基の取込みを抑制することができる。

【0005】

一方、高誘電体ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜が使用されているが、近年LSIの高集積化に伴って、シリコン酸化膜の薄膜化が進んでいる。膜厚が100nm以下の薄さとなった薄膜にはトンネル電流が流れて絶縁効果が低下してしまうため、シリコン酸化膜でのこれ以上の薄膜化は限界となっている。

そのためシリコン酸化膜に代わるゲート絶縁膜が要望されており、候補として Hf 含有薄膜、具体的には HfO₂ や HfO₂-SiO₂ 等が注目されている。これら薄膜の製造方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、塗布熱分解、ゾルゲル等の MOD が挙げられるが、組成制御性、段差被覆性に優れること、半導体製造プロセスとの整合性等から MOCVD 法が最適な薄膜製造プロセスとして検討されている。

【0006】

MOCVD 法により Hf 含有薄膜を成膜する方法として、成膜室内に、少なくとも 1 種若しくは複数種の M[N(C₂H₅)₂]₄ (但し、M は金属 (Si を含む) 元素) にて表される有機物原料を導入し、CVD 法にて、金属 (合金を含む) 膜、若しくは、金属化合物膜を堆積し、堆積後に体積中の温度よりも高い温度にて熱処理を行う成膜方法が開示されている (例えば、特許文献 2 参照。)。上記成膜方法により、半導体装置や電子装置の成膜面に凹凸があっても、金属及びその化合物を制御性と均一性良く堆積することができるようにして、良好な性能を持つ半導体装置や電子装置を製造できる。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 7-235535 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-167672 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献 1 に示された Si 原子と N 原子との結合を有する有機 Si 化合物や、上記特許文献 2 に示された M[N(C₂H₅)₂]₄ は、これらの化合物の組成にはハロゲン等は含まれていないが、合成反応の際には、塩素と水が不純物として必ず含まれてしまう。塩素と水は通常の精製を行ったとしても容易に低減されないため、水や塩素を起因とした沈殿物が形成されてしまったり、また塩素と水とが同時に存在する場合、架橋した化合物が形成され、この架橋した化合物が気化安定性を低下させる原因となってしまう問題があった。

本発明の目的は、気化安定性を向上し得る、有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する有機金属化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれる塩素の含有量が200ppm以下、かつ水の含有量が30ppm以下であるところにある。

請求項1に係る発明では、化合物中の塩素と水の含有量を上記範囲内にそれぞれ規定することにより、塩素と水とがそれぞれ上記範囲以上含まれる場合に形成される沈殿物や、化合物内に塩素と水の双方が上記範囲以上含有した場合に形成される架橋した化合物の発生を抑制するため、この有機金属化合物を用いて成膜すると気化安定性を向上することができる。

【0010】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、化合物の一般式が次の式(1)で示される有機金属化合物である。

【0011】

【化2】



【0012】

但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、R¹はメチル基又はエチル基であり、R²はエチル基であり、nはMの価数であり、sは0～n-1の整数である。

【0013】

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、MがHfであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が200ppm以下、かつ水の含有量が30ppm以下である有機金属化合物である。

請求項3に係る発明では、化合物の金属がHf原子であるとき、上記範囲内に

不純物含有量を規定することで気化安定性が向上する。

【0 0 1 4】

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に係る発明であって、M が S i であるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が 1 p p m 以下、かつ水の含有量が 3 0 p p m 以下である有機金属化合物である。

請求項 4 に係る発明では、化合物の金属が S i 原子であるとき、上記範囲内に不純物含有量を規定することで気化安定性が向上する。

【0 0 1 5】

請求項 5 に係る発明は、図 1 に示すように、金属含有化合物とアミノリチウムを用いて有機金属化合物の粗生成物を得る工程 1 1 と、粗生成物を減圧状態で蒸留させて化合物の精製物を得る減圧蒸留工程 1 2 とを含む有機金属化合物の合成方法の改良であり、その特徴ある構成は、減圧蒸留工程 1 2 の後に、フラッシュクロマトグラフィー法を用いて精製物中に含まれる不純物を取除く不純物除去工程 1 3 を更に含むところにある。

請求項 5 に係る発明では、不純物除去工程 1 3 を更に含むことにより、精製物に含まれる塩素と水の含有量を所定の割合にまで低下させることができる。この塩素と水が有機金属化合物に含まれていると、沈殿物を形成したり、架橋した化合物を形成したりするため、気化安定性の低下に繋がる。

【0 0 1 6】

請求項 6 に係る発明は、請求項 5 に係る発明であって、不純物除去工程 1 3 が展開溶媒に充填剤を添加して調製したスラリーを耐圧のカラムに充填してカラム内部に充填層を形成する工程と、充填層の上部より精製物を注入する工程と、カラム上部よりカラム内部へ所定の流量で加圧ガスを供給することにより充填層内に精製物を通過させて、精製物中に含まれる不純物を充填層内に吸着させる工程とをそれぞれ含む合成方法である。

請求項 7 に係る発明は、請求項 5 又は 6 に係る発明であって、精製物中より取除く不純物が塩素及び水である合成方法である。

【0 0 1 7】

請求項 8 に係る発明は、請求項 6 に係る発明であって、展開溶媒が n-アルカン

、ジエチルエーテル及びジクロロメタンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機溶媒であって、有機溶媒に含まれる水分含有量が30ppm以下である合成方法である。

請求項8に係る発明では、有機溶媒に含まれる水分含有量が30ppm以下に規定することで精製物中の水の含有量を所定の割合にまで低減できる。

【0018】

請求項9に係る発明は、請求項6に係る発明であって、カラム充填剤は平均粒子径が $0.3\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 、粒度分布幅 d_{90}/d_{10} が $0.8 \sim 1.2$ の SiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子及び HfO_2 粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む合成方法である。

請求項10に係る発明は、請求項6に係る発明であって、耐圧カラムが直径 $10\text{cm} \sim 20\text{cm}$ 、高さ $30\text{cm} \sim 50\text{cm}$ のガラス製カラムである合成方法である。

請求項11に係る発明は、請求項9又は10に係る発明であって、耐圧ガラスカラムにカラム充填剤を $500\text{g} \sim 1000\text{g}$ 充填する合成方法である。

請求項12に係る発明は、請求項請求項5ないし11いずれか1項に係る発明であって、加圧ガスが Ar ガスであって、加圧ガスのガス圧が $1\text{kg} \sim 2\text{kg}$ であり、カラム流速が空間速度（SV値）で $2 \sim 4\text{cm}/\text{min}$ である合成方法である。

【0019】

請求項13に係る発明は、請求項5に係る発明であって、金属含有化合物が HfCl_4 、 ZrCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 CeCl_4 、 VCl_3 、 LaCl_3 、 NbCl_5 、 NiCl_2 又は SiCl_4 である合成方法である。

請求項14に係る発明は、請求項5に係る発明であって、アミノリチウムが n -ブチルリチウムにジメチルアミン又はジエチルアミンを反応させることにより得られる合成方法である。

【0020】

請求項15に係る発明は、請求項5又は13に係る発明であって、金属含有化合物が HfCl_4 であるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス（ジメチル

アミノ) ハフニウム (以下、 $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ という。) 又はテトラキス (ジエチルアミノ) ハフニウム (以下、 $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ という。) である合成方法である。

請求項 16 に係る発明は、請求項 5 又は 13 に係る発明であって、金属含有化合物が SiCl_4 であるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス (ジメチルアミノ) シラン (以下、 $\text{Si}(\text{DMA})_4$ という。) 又はテトラキス (ジエチルアミノ) シラン (以下、 $\text{Si}(\text{DEA})_4$ という。) である合成方法である。

【0021】

請求項 17 に係る発明は、請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の有機金属化合物又は請求項 5 ないし 16 いずれか 1 項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物を有機溶媒に溶解したことを特徴とする有機金属化合物を含む溶液原料である。

請求項 18 に係る発明は、請求項 17 に係る発明であって、有機溶媒が n -アルカン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロアルカン及び分岐状アルカンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物である溶液原料である。

請求項 17 又は 18 に係る発明では、本発明の有機金属化合物を有機溶媒に溶解した溶液原料は、気化安定性に優れる。

【0022】

請求項 19 に係る発明は、請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の有機金属化合物、請求項 5 ないし 16 いずれか 1 項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物、又は請求項 17 又は 18 記載の溶液原料を用いて有機金属化学蒸着法により作製された金属含有薄膜である。

請求項 19 に係る発明では、本発明の有機金属化合物又は溶液原料を用いることで、高い成膜速度で成膜でき、かつ段差被覆性に優れた金属含有薄膜を成膜することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を説明する。

本発明の有機金属化合物は、金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒

素原子との結合を有する化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下であるところにある。有機金属化合物中の塩素と水の含有量を上記範囲内にそれぞれ規定することにより、塩素か水のどちらかが所定量含まれる場合に形成される沈殿物や、塩素と水がともに所定量含まれる場合に形成される架橋化合物を抑制することができるため、この有機金属化合物を用いて成膜すると気化安定性が向上する。本発明の有機金属化合物の一般式は次の式(1)で示される。

【0024】

【化3】



【0025】

但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、R¹はメチル基又はエチル基であり、R²はエチル基であり、nはMの価数であり、sは0～n-1の整数である。

【0026】

上記構造を有する化合物に含まれる塩素と水の含有量をそれぞれ上記範囲内に規定することで気化安定性がより向上する。

具体的には、上記一般式のMがHfであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下にそれぞれ規定することで気化安定性が向上する。また上記一般式のMがSiであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が1 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下にそれぞれ規定することで気化安定性が向上する。

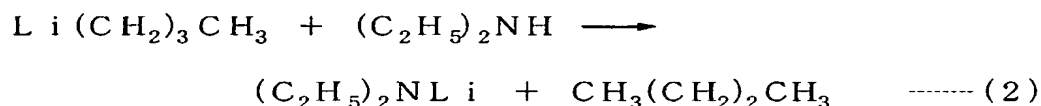
【0027】

次に、本発明の有機金属化合物の合成方法を図面に基づいて説明する。

先ず図1に示すように、n-ブチルリチウムにジメチルアミン又はジエチルアミンを反応させることにより、アミノリチウムを得る(工程10)。次の式(2)にn-ブチルリチウムとジエチルアミンとの反応式を示す。

【0028】

【化4】



【0029】

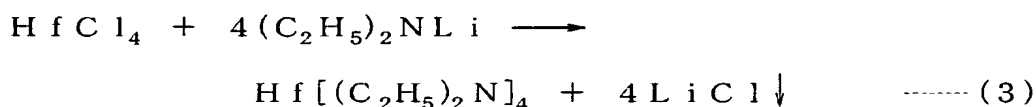
なお、n-ブチルリチウムにジメチルアミンを反応させると $(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$ が得られる。

【0030】

次いで金属含有化合物に、この金属含有化合物の価数倍のモル量のアミノリチウムを反応させて有機金属化合物の粗生成物を得る（工程11）。金属含有化合物としては、 HfCl_4 、 ZrCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 CeCl_4 、 VCl_3 、 LaCl_3 、 NbCl_5 、 NiCl_2 、 SiCl_4 等が挙げられる。この工程11における反応は約30分程度、氷冷下に維持することで反応が促進する。次の式（3）に金属含有化合物として HfCl_4 を、アミノリチウムとして $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ を用いた場合の反応式を示す。なお、式（3）中の $\text{Hf}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4$ は $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ と同一の化合物である。

【0031】

【化5】



【0032】

金属含有化合物が HfCl_4 であって、アミノリチウムが $(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$ であると $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ が、アミノリチウムが $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ であると $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の粗生成物がそれぞれ得られる。また金属含有化合物が SiCl_4 であって、アミノリチウムが $(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$ であると $\text{Si}(\text{DMA})_4$ が、アミノリチウムが $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ であると $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の粗生成物がそれぞれ得られる。

【0033】

次に、得られた粗生成物を室温に戻した後、粗生成物を減圧状態で蒸留させて化合物の精製物を得る（工程12）。この工程では約100℃、約3.99kPa（30Torr）の条件で減圧蒸留精製を1回又は2回以上行うことにより、

大部分の LiCl を除去することができる。

【0034】

工程 12 を経て得られた精製物には、不完全な反応物である $\text{HfCl}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_3$ 等や未反応物の HfCl_4 、蒸留精製により除去しきれなかった LiCl 、水等が不純物として含まれる。割合としては塩素が $10000\text{ ppm} \sim 20000\text{ ppm}$ 、水が $300\text{ ppm} \sim 400\text{ ppm}$ 程度含まれる。上記範囲内の割合で塩素と水がともに含まれている場合、塩素と水がそれぞれ金属 Hf と結合し、更に結合した化合物同士が架橋して大きな架橋化合物が形成される。有機 Hf 化合物中に架橋した化合物が存在することで気化安定性が低下する。更に有機 Hf 化合物に塩素が上記範囲以上、即ち 20000 ppm 以上の割合で含まれている場合、 HfOCl のような沈殿物が形成され、気化安定性が更に低下する。また化合物中に水が上記範囲以上、即ち 400 ppm 以上の割合で含まれている場合、 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ や HfO_2 のような沈殿物が形成され、同様に気化安定性が更に低下する。

【0035】

また金属含有化合物の金属が Si である場合、得られる精製物には塩素が $10000\text{ ppm} \sim 20000\text{ ppm}$ 、水が $500\text{ ppm} \sim 600\text{ ppm}$ 程度含まれる。上記範囲内の割合で塩素と水がともに含まれている場合、有機 Hf 化合物の場合と同様に架橋化合物が形成されてしまい、気化安定性が低下する。更に有機 Si 化合物に塩素が上記範囲以上、即ち 20000 ppm 以上の割合で含まれている場合においても有機 Hf 化合物の場合と同様な構造を有する架橋化合物の沈殿物が形成され、気化安定性が更に低下する。また化合物中に水が上記範囲以上、即ち 600 ppm 以上の割合で含まれている場合、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ や SiO_2 のような沈殿物が形成され、同様に気化安定性が更に低下する。

【0036】

このように単に蒸留精製しただけの上記数値範囲内の塩素と水が含まれている有機金属化合物を用いて成膜した場合、成膜した膜に塩素が取り込まれてしまい、リークし易い膜を形成してしまう問題があった。また成膜装置の配管が閉塞したり、気化器が塩素により汚染するため気化が安定しなくなる問題があった。

【0037】

本発明の合成方法の特徴ある構成は、減圧蒸留工程 12 の後に、フラッシュクロマトグラフィー法を用いて精製物中に含まれる不純物を取除く不純物除去工程 13 を更に含むところにある。

【0038】

この不純物除去工程 13 では、図 2 に示すようなフラッシュクロマトグラフィー装置 20 により行われる。この装置 20 は耐圧カラム 21 と、このカラム 21 下部に設けられた排出口 21a に三角フラスコ 23 の中央の開口部 23a が接続されて構成される。耐圧カラム 21 には直径 10 cm ~ 20 cm、高さ 30 cm ~ 50 cm のガラス製カラムが選択される。耐圧カラム 21 の上方には上蓋 21b が設けられ、この上蓋 21b の頂部にはガス導入口 21c が設けられる。耐圧カラム 21 内部には展開溶媒に充填剤を添加して調製したスラリーを充填してカラム内部に充填層 22 が形成される。展開溶媒には、n-アルカン、ジエチルエーテル及びジクロロメタンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の有機溶媒が用いられ、この有機溶媒に含まれる水分含有量は 30 ppm 以下に規定される。カラム充填剤には平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ ~ $0.5\ \mu\text{m}$ 、粒度分布幅 d_{90}/d_{10} が $0.8 \sim 1.2$ の SiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子及び HfO_2 粒子からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上が含まれる。好ましいカラム充填剤としては、平均粒子径が $0.4\ \mu\text{m}$ ~ $0.45\ \mu\text{m}$ 、粒度分布幅 d_{90}/d_{10} が $0.90 \sim 1.0$ の粒子が挙げられる。具体的にはカラム充填剤を 500 g ~ 1000 g 充填することでカラム内部に充填層 22 を形成する。三角フラスコ 23 は、残りの開口部の一方 23b より Ar ガスがフラスコ内部に注入され、残りの開口部の他方 23c より排出することで三角フラスコ 23 の内部を不活性雰囲気に保持している。

【0039】

先ず、このような構成を有する装置 20 のカラム 21 の上蓋 21b を開けて、充填層 22 の上部より工程 12 で得られた精製物を注入する。精製物の注入量は充填層 22 の容積により変動するが、例示すれば、直径 15 cm ~ 20 cm、高さ 40 cm ~ 45 cm のカラムに高さ 15 cm ~ 20 cm の充填層が形成されて

いる場合、精製物を 200 ml ~ 300 ml 注入することが好ましい。

次にカラム 21 の上蓋 21 b を閉じて、上蓋 21 b 頂部のガス導入口 21 c よりカラム内部へ所定の流量で加圧ガスを供給する。この加圧ガスにより精製物は充填層 22 内を通過する。精製物が充填層 22 を通過する際に精製物中に含まれる不純物は充填剤に吸着される。加圧ガスには Ar ガスが使用される。この加圧ガスのガス圧は 1 kg ~ 2 kg に規定され、カラム流速が空間速度 (SV 値) で 2 ~ 4 cm/min となるように、充填層 22 内に精製物を通過させる。この不純物除去工程 13 により精製物から塩素を含む化合物と水とが取除かれる。このようにして得られた有機金属化合物中に含まれる塩素の含有量は 200 ppm 以下、水の含有量は 30 ppm 以下になる。

【0040】

本発明の溶液原料は、前述した式 (1) に示される本発明の有機金属化合物又は本発明の合成方法により得られた有機金属化合物を、有機溶媒に溶解したことを特徴とする溶液原料である。この有機金属化合物と有機溶媒の配合比は任意であり、その使用用途や、有機溶媒の種類によって適宜調製することが好ましい。本発明の溶液原料には、n-アルカン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロアルカン及び分岐状アルカンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物が有機溶媒として使用される。

【0041】

本発明の金属含有薄膜は、本発明の有機金属化合物、本発明の合成方法により得られた有機金属化合物、又は本発明の溶液原料を用いて MOCVD 法により作製される。本実施の形態では、各溶液を加熱された気化器に供給し、ここで各溶液原料を瞬時に気化させ、成膜室に送る溶液気化 CVD 法を用いる。ここでは有機 Hf 化合物を有機溶媒に溶解した溶液原料を用いて、HfO₂ 薄膜を成膜する例を説明する。

【0042】

図 3 に示すように、MOCVD 装置は、成膜室 30 と蒸気発生装置 31 を備える。成膜室 30 の内部にはヒータ 32 が設けられ、ヒータ 32 上には基板 33 が保持される。この成膜室 30 の内部は圧力センサー 34、コールドトラップ 35

及びニードルバルブ 36 を備える配管 37 により真空引きされる。成膜室 30 にはニードルバルブ 56、ガス流量調節装置 54 を介して O_2 ガス導入管 57 が接続される。ここで成膜される薄膜が Si_3N_4 薄膜である場合、ガス導入管 57 からは NH_3 ガスが導入される。蒸気発生装置 31 は原料容器 38 を備え、この原料容器 38 は本発明の溶液原料を貯蔵する。原料容器 38 にはガス流量調節装置 39 を介してキャリアガス導入管 41 が接続され、また原料容器 38 には供給管 42 が接続される。供給管 42 にはニードルバルブ 43 及び溶液流量調節装置 44 が設けられ、供給管 42 は気化器 46 に接続される。気化器 46 にはニードルバルブ 51、ガス流量調節装置 48 を介してキャリアガス導入管 49 が接続される。気化器 46 は更に配管 47 により成膜室 30 に接続される。また気化器 46 には、ガスドレイン 52 及びドレイン 53 がそれぞれ接続される。

この装置では、 N_2 、 He 、 Ar 等の不活性ガスからなるキャリアガスがキャリアガス導入管 41 から原料容器 38 内に導入され、原料容器 38 に貯蔵されている溶液原料を供給管 42 により気化器 46 に搬送する。気化器 46 で気化されて蒸気となった有機 Hf 化合物は、更にキャリアガス導入管 48 から気化器 46 へ導入されたキャリアガスにより配管 47 を経て成膜室 30 内に供給される。成膜室 30 内において、有機 Hf 化合物の蒸気を熱分解させ、 O_2 ガス導入管 57 より成膜室 30 内に導入される O_2 ガスと反応させることにより、生成した HfO_2 を加熱された基板 33 上に堆積させて HfO_2 薄膜を形成する。

このように本発明の有機金属化合物又は溶液原料を用いて成膜した金属含有薄膜は、高い成膜速度により作製でき、段差被覆性に優れた薄膜となる。

【0043】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例 1>

まず n -ブチルリチウムとジメチルアミンからジメチルアミノリチウムを合成した。次いで、金属含有化合物として $HfCl_4$ を用い、この $HfCl_4$ に対して 4 倍モル量のジメチルアミノリチウムを加え、この溶液を氷冷して 30 分間反応させることにより粗生成物を得た。次に粗生成物を室温に戻した後、 $100^\circ C$ 、3

99 kPa (30 Torr) で減圧蒸留精製を行うことにより精製物を得た。

得られた精製物を図2に示すフラッシュクロマトグラフィー装置のカラム充填層に通過させることにより精製物に含まれる不純物を除去した。得られた液体の同定は元素分析、質量分析により行った。元素分析の結果では、H f = 50.28%、C = 27.05%、H = 6.76%、N = 15.78%であった。質量分析では分子イオンピークが $m/e = 356$ として観測された。上記分析結果より得られた結晶は H f (DMA)₄ であると同定された。燃焼法により H f (DMA)₄ に含まれる塩素の含有量を測定したところ 200 ppm であった。またカールフィッシャー法により H f (DMA)₄ に含まれる水の含有量を測定したところ 30 ppm であった。この H f (DMA)₄ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒である n-オクタンに溶解して溶液原料を調製した。

【0044】

<実施例2>

DMA の代わりに DEA を用いた以外は実施例1と同様にして合成を行い、H f (DEA)₄ を得た。この H f (DEA)₄ の塩素含有量は 200 ppm であり、水含有量は 30 ppm であった。この H f (DEA)₄ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

【0045】

<比較例1>

実施例1で得られた精製物に不純物除去工程を施さずに H f (DMA)₄ を得た。この H f (DMA)₄ の塩素含有量は 15000 ppm であり、水含有量は 600 ppm であった。この H f (DMA)₄ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

<比較例2>

実施例1で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施して H f (DMA)₄ を得た。この H f (DMA)₄ の塩素含有量は 250 ppm であり、水含有量は 30 ppm であった。この H f (DMA)₄ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

<比較例3>

実施例 1 で得られた精製物に更に 2 度減圧蒸留工程を施して $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ を得た。この $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ の塩素含有量は 2 0 0 p p m であり、水含有量は 5 0 p p m であった。この $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ の濃度が 1. 0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

【0 0 4 6】

< 比較例 4 >

実施例 2 で得られた精製物に不純物除去工程を施さずに $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ を得た。この $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は 2 0 0 0 0 p p m であり、水含有量は 5 0 0 p p m であった。この $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の濃度が 1. 0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

< 比較例 5 >

実施例 2 で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施して $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ を得た。この $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は 2 5 0 p p m であり、水含有量は 3 0 p p m であった。この $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の濃度が 1. 0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

< 比較例 6 >

実施例 2 で得られた精製物に更に 2 度減圧蒸留工程を施して $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ を得た。この $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は 2 0 0 p p m であり、水含有量は 5 0 p p m であった。この $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の濃度が 1. 0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

【0 0 4 7】

< 比較評価 1 >

実施例 1、2 及び比較例 1 ～ 6 でそれぞれ得られた有機 Hf 化合物の溶液原料を用いて次のような試験を行った。

まず、基板として基板表面に SiO_2 膜（厚さ 5 0 0 0 Å）を形成したシリコン基板を 6 枚ずつ用意し、基板を図 3 に示す溶液気化 CVD 法を用いた MOCVD 装置の成膜室に設置した。次いで、基板温度を 2 0 0 °C、気化温度を 1 4 0 °C、圧力を約 2 6 6 P a （2 t o r r）にそれぞれ設定した。反応ガスとして O_2 ガスを用い、その分圧を 1 0 0 c c m とした。次に、キャリアガスとして Ar ガ

スを用い、溶液原料を 0.05 cc/分の割合でそれぞれ供給し、成膜時間が 30 秒、1 分、2 分、3 分、5 分及び 8 分となったときにそれぞれ 1 枚ずつ成膜室より取出し、成膜を終えた基板上の HfO₂ 薄膜を断面 SEM（走査型電子顕微鏡）像から膜厚を測定した。得られた成膜時間あたりの膜厚結果を表 1 にそれぞれ示す。

【0048】

【表 1】

	有機金属化合物	不純物含有量 [ppm]		成膜時間あたりの膜厚 [nm]					
		C 1	H ₂ O	30 秒	1 分	2 分	3 分	5 分	8 分
実施例 1	Hf(DMA) ₄	200	30	～1	2	3.7	4.8	6.4	10.4
〃 2	Hf(DEA) ₄	200	30	～1	2	3.8	4.6	6.8	10.2
比較例 1	Hf(DMA) ₄	15000	600	<0.1	0.2	0.3	0.3	0.28	0.38
〃 2	Hf(DMA) ₄	250	30	<0.1	0.4	0.5	0.52	0.55	0.56
〃 3	Hf(DMA) ₄	200	50	<0.1	0.4	0.5	0.51	0.52	0.54
〃 4	Hf(DEA) ₄	20000	500	<0.1	0.2	0.3	0.3	0.29	0.38
〃 5	Hf(DEA) ₄	250	30	<0.1	0.3	0.4	0.43	0.42	0.41
〃 6	Hf(DEA) ₄	200	50	<0.1	0.3	0.4	0.42	0.42	0.42

【0049】

表 1 より明らかなように、比較例 1～6 の溶液原料を用いた薄膜は、時間が進んでも膜厚が厚くならず、成膜の安定性が悪いことが判る。これに対して実施例 1 及び 2 の溶液原料を用いた薄膜は、成膜時間あたりの膜厚が均等になっており、成膜安定性が高い結果が得られた。

【0050】

<実施例 3>

金属含有化合物として SiCl₄ を用いた以外は実施例 1 と同様にして合成を行い、Si(DMA)₄ を得た。この Si(DMA)₄ の塩素含有量は 1 ppm であり、水含有量は 30 ppm であった。この Si(DMA)₄ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

【0051】

<実施例 4>

DMAの代わりにDEAを用いた以外は実施例3と同様にして合成を行い、 $\text{Si}(\text{DEA})_4$ を得た。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は1 ppmであり、水含有量は30 ppmであった。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

【0052】

<比較例 7>

実施例3で得られた精製物に不純物除去工程を施さずに $\text{Si}(\text{DMA})_4$ を得た。この $\text{Si}(\text{DMA})_4$ の塩素含有量は15000 ppmであり、水含有量は450 ppmであった。この $\text{Si}(\text{DMA})_4$ の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

<比較例 8>

実施例3で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施して $\text{Si}(\text{DMA})_4$ を得た。この $\text{Si}(\text{DMA})_4$ の塩素含有量は250 ppmであり、水含有量は30 ppmであった。この $\text{Si}(\text{DMA})_4$ の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

<比較例 9>

実施例3で得られた精製物に更に2度減圧蒸留工程を施して $\text{Si}(\text{DMA})_4$ を得た。この $\text{Si}(\text{DMA})_4$ の塩素含有量は200 ppmであり、水含有量は50 ppmであった。この $\text{Si}(\text{DMA})_4$ の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

【0053】

<比較例 10>

実施例4で得られた精製物に不純物除去工程を施さずに $\text{Si}(\text{DEA})_4$ を得た。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は20000 ppmであり、水含有量は500 ppmであった。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

<比較例 11>

実施例4で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施して $\text{Si}(\text{DEA})_4$ を得た

。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は 250 ppm であり、水含有量は 30 ppm であった。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

<比較例 12>

実施例 4 で得られた精製物に更に 2 度減圧蒸留工程を施して $\text{Si}(\text{DEA})_4$ を得た。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の塩素含有量は 200 ppm であり、水含有量は 50 ppm であった。この $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

【0054】

<比較評価 2>

実施例 3、4 及び比較例 7～12 でそれぞれ得られた有機 Si 化合物の溶液原料を用いて次のような試験を行った。

まず、基板として基板表面に SiO_2 膜（厚さ 5000 \AA ）を形成したシリコン基板を 6 枚ずつ用意し、基板を図 3 に示す溶液気化 CVD 法を用いた MOCVD 装置の成膜室に設置した。次いで、基板温度を 200°C 、気化温度を 140°C 、圧力を約 266 Pa (2 torr) にそれぞれ設定した。反応ガスとして NH_3 ガスを用い、その分圧を 100 ccm とした。次に、キャリアガスとして Ar ガスを用い、溶液原料を 0.05 ccm/分 の割合でそれぞれ供給し、成膜時間が 30 秒、1 分、2 分、3 分、5 分及び 8 分となったときにそれぞれ 1 枚ずつ成膜室より取出し、成膜を終えた基板上の Si_3N_4 薄膜を断面 SEM（走査型電子顕微鏡）像から膜厚を測定した。得られた成膜時間あたりの膜厚結果を表 2 にそれぞれ示す。

【0055】

【表 2】

	有機金属化合物	不純物含有量 [ppm]		成膜時間あたりの膜厚 [nm]					
		C 1	H ₂ O	30秒	1 分	2 分	3 分	5 分	8 分
実施例 3	Si (DMA) ₄	1	30	～1	2	3	4.2	6	10
〃 4	Si (DEA) ₄	1	30	～1	2	3.5	4.8	6.4	10.2
比較例 7	Si (DMA) ₄	15000	450	<0.2	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2
〃 8	Si (DMA) ₄	5	30	0.3	0.4	0.41	0.45	0.48	0.44
〃 9	Si (DMA) ₄	1	50	0.4	0.5	0.52	0.55	0.59	0.5
〃 10	Si (DEA) ₄	20000	500	<0.2	0.4	0.5	0.52	0.5	0.5
〃 11	Si (DEA) ₄	5	30	0.3	0.4	0.43	0.45	0.48	0.4
〃 12	Si (DEA) ₄	1	50	0.4	0.5	0.55	0.58	0.6	0.58

【0 0 5 6】

表 2 より明らかなように、比較例 7 ～ 1 2 の溶液原料を用いた薄膜は、時間が進んでも膜厚が厚くならず、成膜の安定性が悪いことが判る。これに対して実施例 3 及び 4 の溶液原料を用いた薄膜は、成膜時間あたりの膜厚が均等になっており、成膜安定性が高い結果が得られた。

【0 0 5 7】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する有機金属化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれる塩素の含有量が 2 0 0 p p m 以下、かつ水の含有量が 3 0 p p m 以下であるところにある。また、化合物の一般式が上述した式 (1) で示される。

このように、化合物中の塩素と水の含有量を上記範囲内にそれぞれ規定することにより、塩素と水とがそれぞれ上記範囲以上含まれる場合に形成される沈殿物や、化合物内に塩素と水の双方が上記範囲以上含有した場合に形成される架橋した化合物の発生を抑制するため、この有機金属化合物を用いて成膜すると気化安定性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の有機金属化合物の合成方法を示すフロー図。

【図 2】

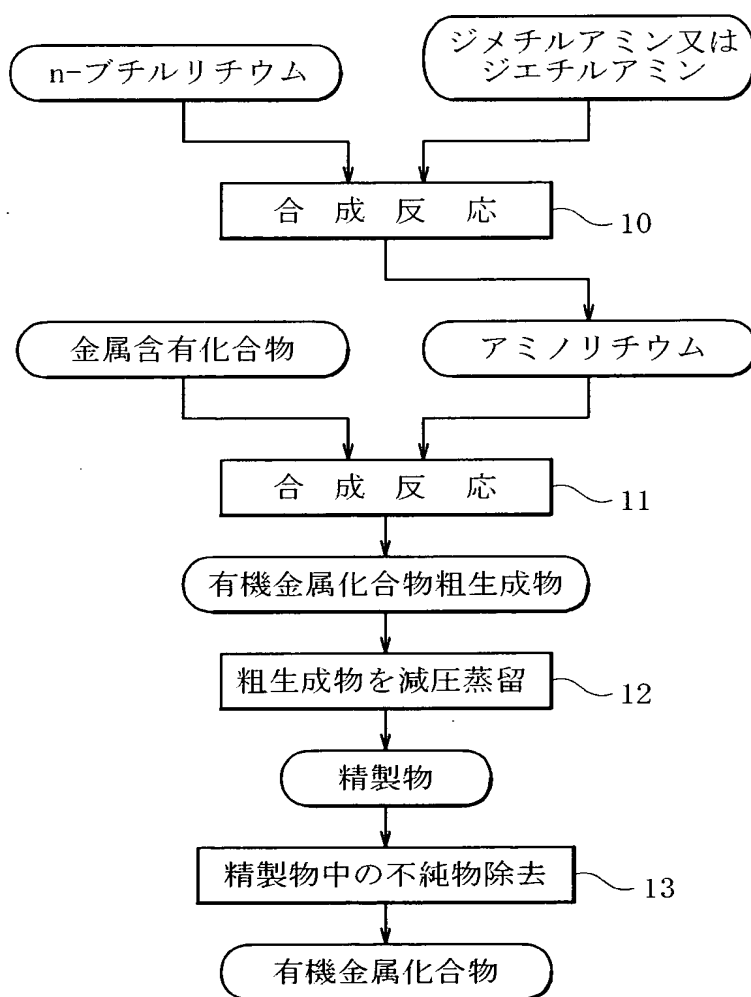
フラッシュクロマトグラフィー法を用いた装置の概略図。

【図 3】

溶液気化 C V D 法を用いた M O C V D 装置の概略図。

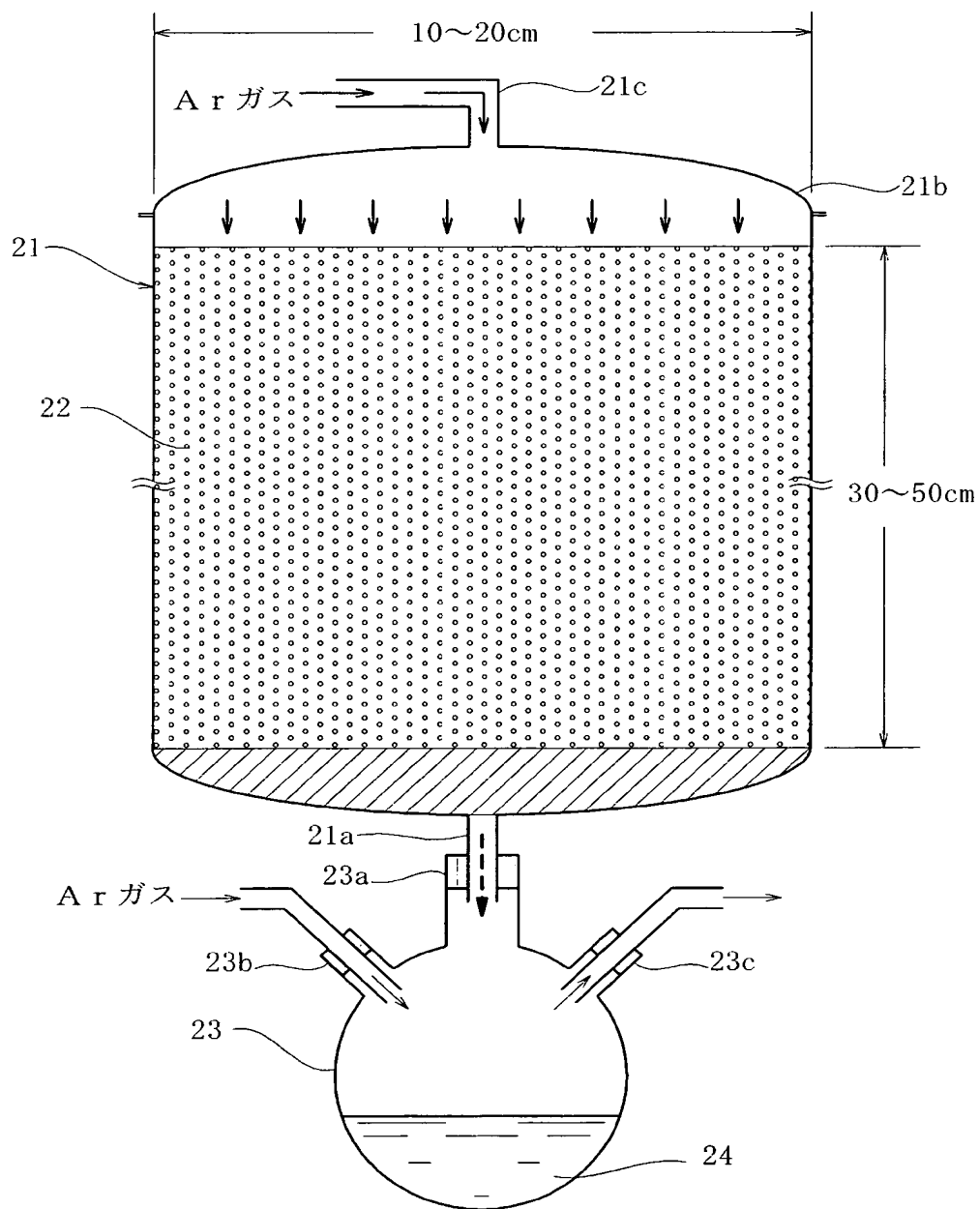
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

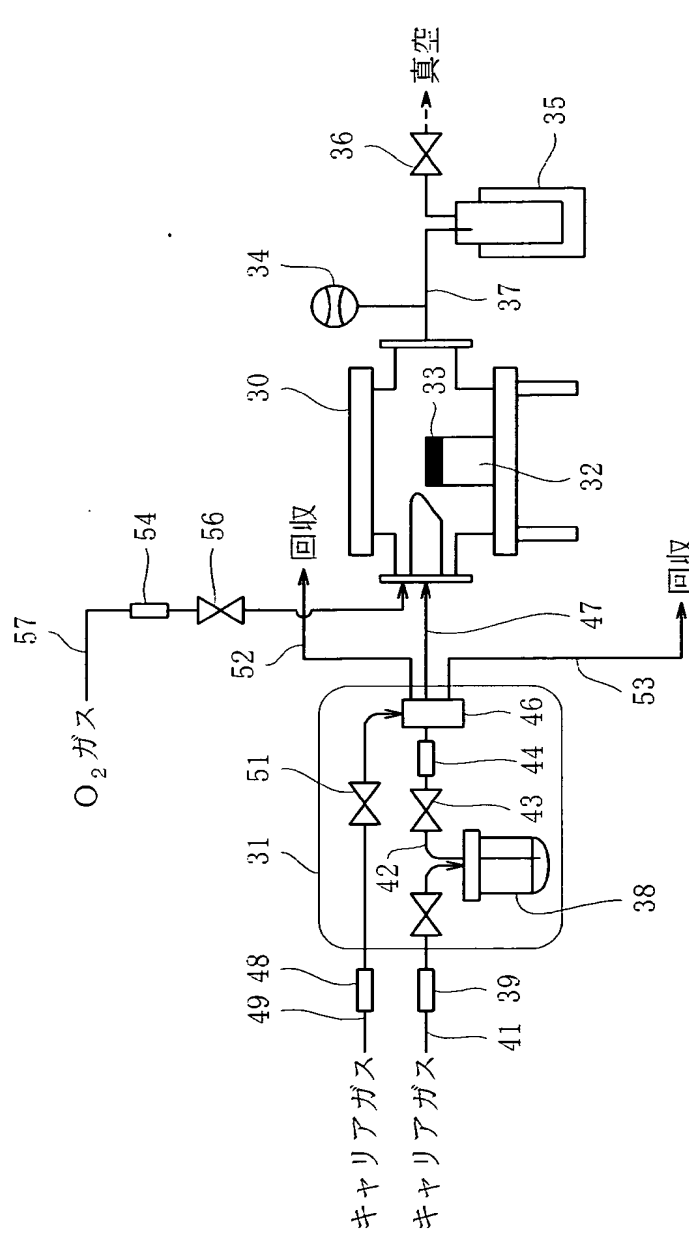
20



20 フラッシュクロマトグラフィー装置
21 耐圧カラム

22 充填剤層
23 三角フラスコ
24 有機金属化合物

【図 3】



- | | | | | | |
|----|----------|----|-----------|----|-----------|
| 30 | 成膜室 | 37 | 配管 | 46 | 気化器 |
| 31 | 蒸気発生装置 | 38 | 原料容器 | 47 | 配管 |
| 32 | ヒータ | 39 | ガス流量調節装置 | 48 | ガス流量調節装置 |
| 33 | 基板 | 41 | キャリアガス導入管 | 49 | キャリアガス導入管 |
| 34 | 圧力センサ | 42 | 供給管 | 51 | ニードルバルブ |
| 35 | コールドトラップ | 43 | ニードルバルブ | 52 | ガスドレイン |
| 36 | ニードルバルブ | 44 | 溶液流量調節装置 | 53 | ドレイン |

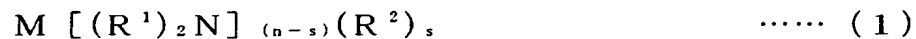
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気化安定性を向上し得る、有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜を提供する。

【解決手段】 本発明の有機金属化合物は金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物であり、この化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下であることを特徴とする。またこの化合物の一般式は次の式(1)で示される。

【化6】



但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、R¹はメチル基又はエチル基であり、R²はエチル基であり、nはMの価数であり、sは0～n-1の整数である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 1 7 0 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1. 変更年月日	1 9 9 2 年 4 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	三菱マテリアル株式会社

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02MB067K

【提出日】 平成15年 1月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 71/00
C23C 16/18
C07F 49/92

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 齋 篤

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要